

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

9160073

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2054441 A2 900223 <No. of Patents: 001>

OPTICAL INFORMATION RECORDING MEMBER (English)

Patent Assignee: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Author (Inventor): KIMURA KUNIO

IPC: \*G11B-007/24; B41M-005/26

Derwent WPI Acc No: C 90-103441

JAPIO Reference No: 140230P000021

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
<b>JP 2054441</b>	A2	900223	JP 88207024	A	880819 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 88207024 A 880819

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03078941      \*\*Image available\*\*

OPTICAL INFORMATION RECORDING MEMBER

PUB. NO.:      02-054441 [JP 2054441 A]

PUBLISHED:      February 23, 1990 (19900223)

INVENTOR(s):   KIMURA KUNIO

APPLICANT(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [000582] (A Japanese Company  
or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:      63-207024 [JP 88207024]

FILED:          August 19, 1988 (19880819)

INTL CLASS:      [5] G11B-007/24; B41M-005/26

JAPIO CLASS:    42.5 (ELECTRONICS -- Equipment); 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS  
-- Business Machines)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R003 (ELECTRON BEAM); R004 (PLASMA); R044  
(CHEMISTRY -- Photosensitive Resins); R102 (APPLIED  
ELECTRONICS -- Video Disk Recorders, VDR); R125 (CHEMISTRY --  
Polycarbonate Resins)

JOURNAL:          Section: P, Section No. 1048, Vol. 14, No. 230, Pg. 21, May  
16, 1990 (19900516)

#### ABSTRACT

**PURPOSE:** To improve thermal-, mechanical strengths and chemical stability of a heat resistant protective layer which are one of the factors to determine the repetitive life of recording and erasing and to improve recording and erasing sensitivity by providing thin diamond-like films between an optically active recording layer and a base material supporting the layer.

**CONSTITUTION:** Vapor deposition is executed by using a plasma injection CVD method until a prescribed film thickness is attained to form the thin diamond-like film 2 on the base material 1 for a disk consisting of glass, polycarbonate, etc. The recording film 3 which is the optically active layer is thereafter formed thereon and the thin diamond-like film 4 is again formed thereon. The thin diamond-like films are not always required to be formed on both surfaces of the recording film 3 and the formation of the thin diamond-like film only on the incident side of laser light which is particularly vigorous in thermal deterioration is possible as well. The thin diamond-like films are constituted of an amorphous material when optically viewed. These films have no anisotropy, have a high refractive index and high mechanical strength, is chemically stable and has the characteristics as an excellent protective layer.

⑥ 公開特許公報(A)

平2-54441

⑦ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26

識別記号

B

庁内整理番号

8120-5D

⑧ 公開 平成2年(1990)2月23日

7265-2H B 41 M 5/26

V

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑨ 発明の名称 光学情報記録部材

⑪ 特 願 昭63-207024

⑫ 出 願 昭63(1988)8月19日

⑬ 発 明 者 木 村 邦 夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑭ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
⑮ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光学情報記録部材

2. 特許請求の範囲

(1) 光学的に活性な記録層とこれを支持する基材との間にダイヤモンド状薄膜を設けたことを特徴とする光学情報記録部材。

(2) ダイヤモンド状薄膜が非晶質で構成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録部材。

(3) ダイヤモンド状薄膜がプラズマインジェクションCVD法によって形成されたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の光学情報記録部材。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はレーザー光などを用いて非晶質と結晶質間あるいは結晶質と結晶質間の相転移を利用して高速かつ高密度に情報を記録、再生、消去するための光学式情報記録部材に関するものである。

従来の技術

記録、消去の繰り返し可能な光ディスクメモリーは基材としてプラスチックが用いられているが、通常はレーザーの加熱時に損傷を受けないように、金属酸化物、炭化物、硫化物などの耐熱保護層が用いられている。この耐熱保護層に用いられる特性の主なものには以下に示すようなものがある。

- (1) 使用波長領域で透明であること
- (2) 融点が動作する温度より高いこと
- (3) 機械的強度が大きいこと
- (4) 化学的に安定なこと
- (5) 適当な熱定数(熱伝導率、比熱)を持っていること

これらの理由は、(1)の場合はレーザーのエネルギーを高率良く光学活性層へ吸収させるためであり、(2)は光学活性層が熱変態する温度より低い温度では耐熱層が熱劣化して繰り返し回数が短くなるためである。(3)は加熱、冷却の過程での熱衝撃で亀裂が生じるためであり、(4)は記録時の熱で耐熱層

と記録膜が反応が生じるためである。(例は、相変化の場合は加熱後、急冷、徐冷により非晶質と結晶状態を実現している)ので、熱定数が適当でないことによる。すなわち、耐熱層の熱伝導率が余り大きすぎると多大のレーザーパワーが必要になり、逆に熱伝導率が小さすぎると急冷条件が得られなくなり記録することが困難となる。従って、適当な熱定数を有することが必要となる。前記の金属酸化物、炭化物、硫化物などの耐熱保護層はこれらの条件をほぼ満たしているものの、まだ完全に光学式情報記録の用途としての要求を満たしているとは言えない。特に、書き換え可能な光ディスクの場合、記録、消去のレーザー照射が多大に繰り返されることにより耐熱保護層が熱的、機械的損傷を受け、記録、消去の繰り返し回数が限定されていた。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、光学式情報記録部材の記録、消去の繰り返し寿命を決定する要因の一つである耐熱保

本発明で述べるところのダイヤモンド状薄膜は以下に記すものである。薄膜の詳細な特性に関しては「応用磁気学会第40回研究会資料、1986年7月、P67〜70」に記されているが、種々の分析結果から、ダイヤモンド状薄膜は水素を極微量含むダイヤモンドに近い結合(SP<sup>3</sup>電子配置)を持ったアモルファス状炭素で構成されている。

こうした特徴から、ダイヤモンド状薄膜は天然ダイヤモンドと同様な物理的特性は示さないが、光学的に見た場合、非晶質で構成されているため異方性がなく、しかも屈折率は2.2〜2.7と大きく本発明にとっては望ましい。

以下にダイヤモンド状薄膜が本発明にとって好都合な作用をしめす。

- (1) 光学的に異方性がなく屈折率が高いため、無反射層の構成が薄い膜厚で出来る。このため、記録、消去用のレーザー光を効率よく、記録膜へ照射させることができる。
- (2) 機械的強度が大きいので加熱、冷却の過程の

層の劣化と記録、消去感度を改善する新たな保護層を提供しようとするものである。

#### 課題を解決するための手段

光学的に活性な記録層とこれを支持する基材との間にダイヤモンド状薄膜を設ける。

#### 作用

ダイヤモンドは、優れた工学的特性を示す物質であることが知られている。その一つは硬度で代表されるように、優れた機械的特性を有することであり、さらに、熱的特性として、高い熱伝導性を示すことである。天然のダイヤモンドは、熱伝導率が高い銅や銀よりその値が一桁高いことが知られている。しかも化学的に極めて安定であり、安価に製造することが可能であればその用途は大きい。

ダイヤモンド状薄膜とは、そのような要望から提案された物質で、上述した天然ダイヤモンドと同様な構造、並びに物理的特性は示さないが類似した特性を示す。構造上の違いとして天然ダイヤモンドの場合は、正四面体構造の結晶であるが、

熱衝撃で亀裂が生じない。

- (3) 熱的に安定なため、記録膜と反応しない。
- (4) 化学的に安定なため、耐環境性に優れる。
- (5) 熱伝導率が高いため非晶質化感度(記録)が高い。

このように、従来技術の項で述べたようにダイヤモンド状薄膜は光ディスクが具備すべき特性をほぼ満足していると言える。

#### 実施例

本発明は、耐熱保護層をダイヤモンド状薄膜により構成し、ダイヤモンドの持つ耐熱性、機械的強度、透明かつ高屈折率、さらには高い熱伝導率を利用しようとするものである。ダイヤモンド状薄膜を形成する手段としては、高温高压法、非平衡プラズマ法などの手段があるが、これらの手段は薄膜化が困難なこと、あるいは、基板の加熱が必要なことなどの理由により、基板としてプラスチックを用いる光ディスクには適用することができない。これに対してプラズマインジェクションOVD法を用いてダイヤモンド状薄膜を構成す

ることにより上述した問題点は解決される。

以下本発明の実施例について添付図面に基づき説明する。第1図は、本発明において基本となる光学式情報記録部材の概略断面図で、1が基材、2と4が耐熱保護層、3が光学活性層であって、6の保護基材を5の接層材で張り合わせている。本発明では、2と4の耐熱保護層の材質を限定することが特徴である。

実際の保護層の設計条件としては、光学的にレーザーのエネルギーの吸収効率が低いのが望ましい。そのためには、入射レーザー光が無反射条件を満たすことが必要である。 $T_0$ を主成分とした光学活性層では屈折率がおおよそ4前後であるので、無反射条件を得るためには耐熱保護層の屈折率が4以下、計算によると2以上3以下で最も効率が良好であることが分かっている。無反射条件は、保護層の屈折率を $N$ 、レーザーの波長を $L$ 、保護層の膜厚を $d$ とした時に、おおよそ次の次式で示される。

$$d = L / 4N$$

れ、真空容器とプラズマ管の圧力差で基板に吹き付けられる。この時プラズマ中のイオンは、メッシュ状電極と基板との間の電位差により基板方向に加速される。以上のように、加速されたイオンを含むプラズマを基板に吹き付けることでダイヤモンド状薄膜が形成される。得られるダイヤモンド状薄膜の特性は、図のガス圧、RF電力、DC電圧などの条件を変化させることにより異なったものが得られる。このような方法によって得られる薄膜は前述したような特性の他に、膜の堆積速度が毎分2000Å以上と早いという特徴がある。

本発明で用いるディスク用基材はガラス、ポリカーボネイト、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などをとる。これらの基材に、上述したPI-CVD法を用いて、所定の膜厚になるまで蒸着する。その後、記録膜を形成する。記録膜は、 $T_0$ を主成分としたカルコグナイドが一般的である。スパッタリング、あるいは電子ビーム蒸着法などによって形成する。記録膜の形成後、再びダイヤモンド状薄膜を形成する。ダ

この条件を満たす材料の中で代表的なものが硫化亜鉛(ZnS)である。この材料の屈折率は2.3である。しかし、前述のごとく、ZnSは初期的な特性は優れているものの、記録、消去の繰り返し特性は必ずしも満足すべきものではないことが実験の結果判明したので本発明者らは改良を試みた。その結果、ダイヤモンド状薄膜を保護層として用いることにより、初期特性は無論のこと、記録、消去の繰り返し特性にも優れていた。

第2図に本発明に使用したプラズマインジェクションCVD(PI-CVD)装置の概略図を示す。装置は基板を設置する真空装置と、ガスをプラズマ化する14プラズマ管から構成されており、プラズマ管外周部には12励起コイルを、またプラズマ管内部には13メッシュ状電極を設置している。真空容器内に9基板を設置して真空排気した後、15メタンガスとアルゴンガスをプラズマ管内へ導入し所定の圧力に設定する。プラズマ管内に導入された混合ガスは、12励起コイルに印加される11高周波電力によりプラズマ化さ

ダイヤモンド状薄膜は必ずしも記録膜の両面に形成する必要はなく、特に熱的劣化の激しいレーザー光の入射側のみ形成することも可能である。

次に具体的実施例を述べる。

#### 実施例1

PMMAよりなる基板上にPI-CVD法でダイヤモンド薄膜を形成した。ダイヤモンド薄膜の形成条件を以下に記す。

ガス：メタン+アルゴン(分圧比 1:1)

総ガス圧：16 Pa

RF電力：0.8 kW

DC電圧：1 kV

この条件での堆積速度は約1600Åで、得られた薄膜の屈折率は2.3、消光係数は0であった。形成した膜厚は900Åである。記録膜の形成にはスパッタリング装置を用いて組成が $T_{0.8}G_{0.17}Sb_{0.03}S_{0.5}$ になるようにスパッタを行った。膜厚は1000Åであった。次に、再び、記録膜上にPI-CVD法でダイヤモンド状薄膜を1800Å形成した。ダイヤモンド状薄膜と記録膜の膜厚

はレーザの吸収効率の観点からと、記録消去の状態の光学定数の変化が大きくなる観点とから決めたものである。

成膜された試料は紫外線硬化樹脂を塗布後、P M M A 基材を張り合わせて試料とした。

#### 記録、消去の繰り返し特性評価

第3図に上記方法により作成した試験片の記録（非晶質化）、消去（結晶質化）の繰り返し特性を評価する方法について述べる。繰り返し特性とは、この記録、消去を繰り返した際の反射率の変化率の差が生じた回数をもって定義する。

同図において半導体レーザ18を出た波長830nmの光は、第一のレンズ17によって、疑似平行光18となり第二のレンズ19で丸く整形された後、第三のレンズ20で再び平行光となり、ハーフミラー21を通過して第四のレンズ22で試験片23上に波長限界、約0.8μmの大きさのスポット24となるように集光され記録が行われる。信号の検出は、試験片23からの反射光をハーフミラー21を介して受け、レンズ25を通して光

感応ダイオード26に入射させて行った。このようにして半導体レーザを制御して、試験片上に照射パワーと照射時間の異なる種々のパルスレーザ光を照射することにより記録、消去に適したパワー条件を決定することができる。繰り返し特性とは、上述した条件での記録、消去が可能な回数を示している。

評価した結果を第4図に示す。結果から明らかに、本発明のダイヤモンド状薄膜を用いたものは100万回の繰り返しが可能であった。

#### 実施例2

実施例1において、ダイヤモンド状薄膜、記録膜まで同様の条件で形成し、オーバコート保護層をZnSを用いた。ZnSはエレクトロンビーム蒸着法によって1800Å形成した。後の試料形成法は実施例1と同様である。この試料を用いて繰り返し特性を調べたところ10万回であった。

#### 実施例3

実施例1の試料を80℃で80%RHの条件下で保存後の反射率の変化を、赤外分光光度計を用

いて830nmの波長で調べた。その結果、2000時間経過後も変化が認められなかった。

#### 発明の効果

本発明によれば、基材上に光学活性層を設けてなる光学式情報記録部材において、前記光学活性層と基材との間にダイヤモンド状薄膜を設けることにより、熱的、機械的強度、化学的安定性に優れた保護層材料を得ることができる。上述したような特徴を有するため、記録、消去の繰り返し特性に優れた光学情報記録媒体を得ることができる。

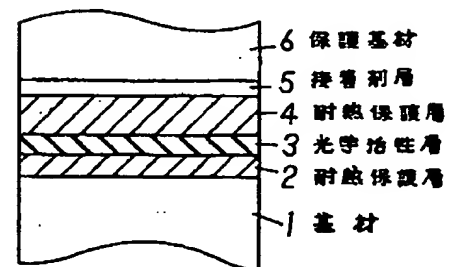
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は光学情報記録媒体の断面図、第2図はダイヤモンド状薄膜を形成するためのPI-OTD装置の概略図、第3図は記録、消去の繰り返し特性を評価するための装置を示した図、第4図は記録、消去の繰り返し特性の評価結果を示した図である。

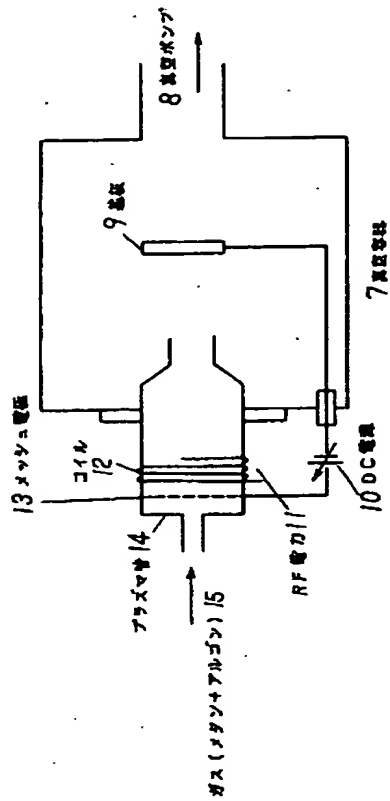
1……基板、2、4……耐熱保護層、3……光学活性層。

代理人の氏名 弁護士 栗 野 重 孝 ほか1名

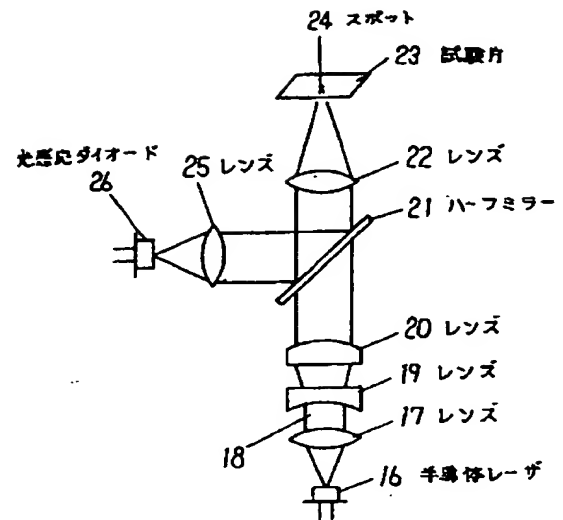
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

